

Ultra-micro-electrodes and nano-sized array for chemical and biochemical analysis

Publication number: DE4422049

Publication date: 1996-01-04

Inventor: KNOLL MEINHARD PROF DR (DE); CAMMANN KARL
PROF DR RER NAT (DE)

Applicant: KNOLL MEINHARD PROF DR (DE); CAMMANN KARL
PROF DR RER NAT (DE)

Classification:

- International: **G01N27/30; G01N27/403; G01N27/30; G01N27/403;**
(IPC1-7): G01N27/30; G01R1/067; H01L49/00

- european: G01N27/30; G01N27/403

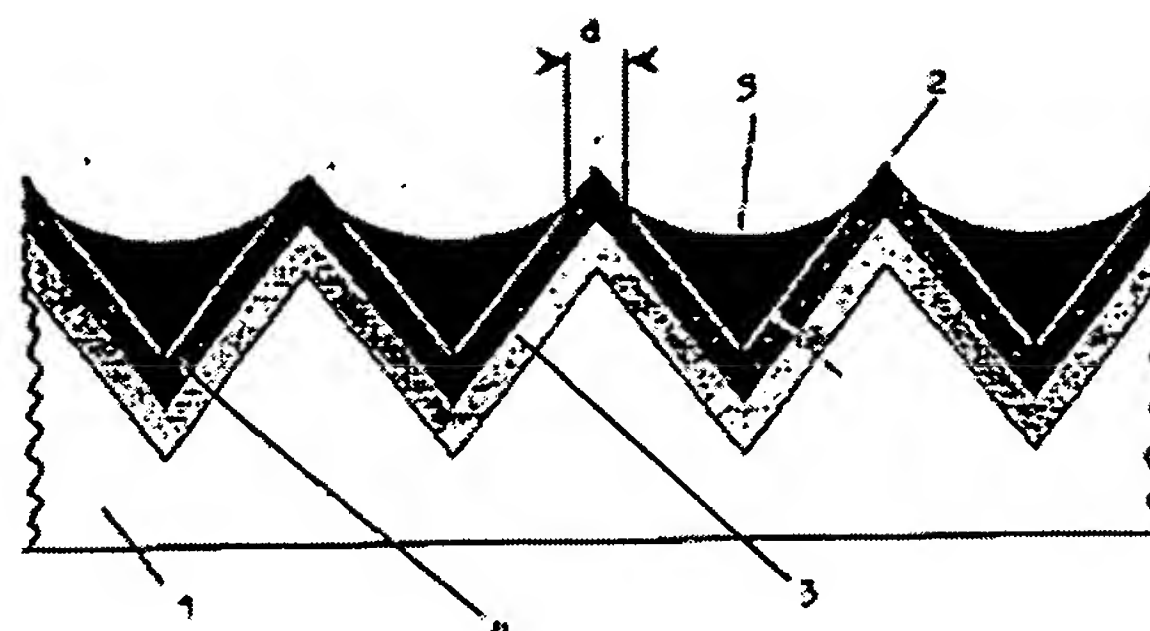
Application number: DE19944422049 19940627

Priority number(s): DE19944422049 19940627

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4422049

The array includes a substrate (1), e.g. of silicon, and its surface is provided with three dimensional pyramid shaped or cone shaped peaks (2). The peaks can be produced with the help of known anisotropic or isotropic etching method. The three dimensional structured surface is coated with an insulation layer (3) and also with an electrically conducting layer (4). The insulation layer has, e.g. SiO₂ and in certain cases also a Si₃N₄ layer or another insulating coating.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

04P00205



B3

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 44 22 049 C 2

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/30
G 01 R 1/067
H 01 L 49/00

②1 Aktenzeichen: P 44 22 049.9-52
②2 Anmeldetag: 27. 6. 94
④3 Offenlegungstag: 4. 1. 96
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 12. 97

DE 44 22 049 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Knoll, Meinhard, Prof. Dr., 48565 Steinfurt, DE;
Cammann, Karl, Prof. Dr.rer.nat., 48155 Münster, DE

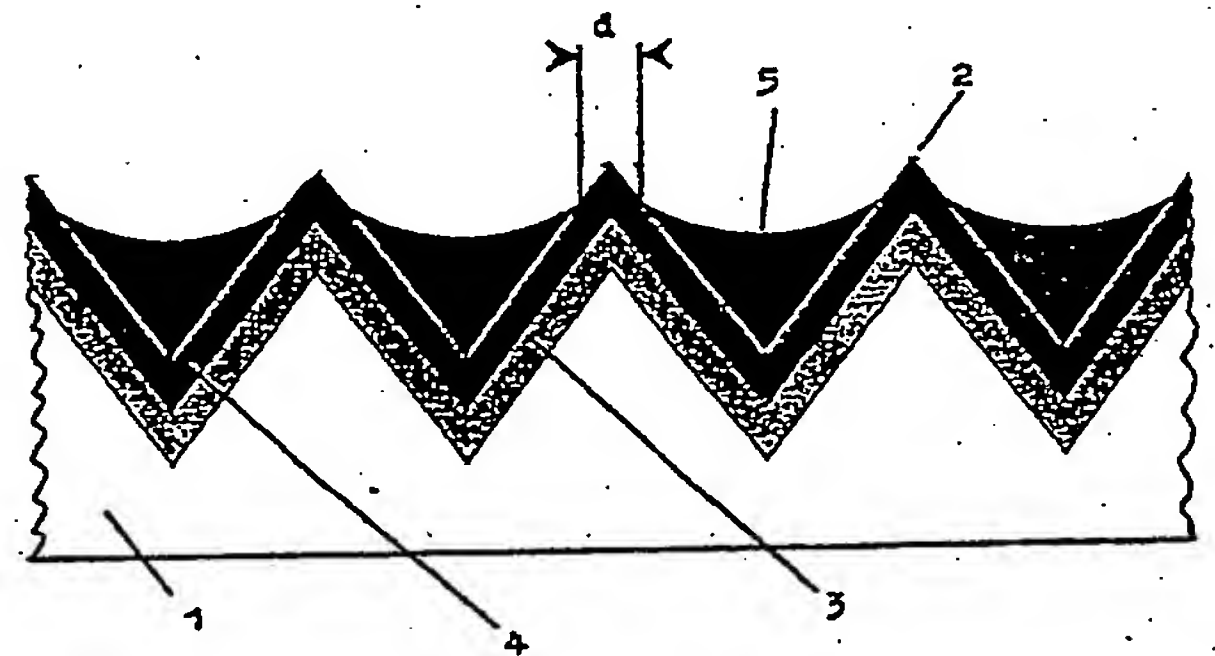
⑦4 Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

⑦2 Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 51 18 403
CAMANN, Karl, LEMKE, Udo u.a.: Chemo- und
Biosensoren-Grundlagen und Anwendungen. In:
Angew.Chem. 103 (1991) 519-541;
JP 1-301159 A In: Patents Abstracts of Japan, P-1010,
February 21, 1990, Vol. 14/No. 94;

⑤4 Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen sowie Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat (1) aus Silizium eine Oberfläche mit pyramidenförmigen oder kegelförmigen Spitzen (2) besitzt, die mit Hilfe bekannter anisotroper oder isotroper Ätzverfahren hergestellt sind, daß ferner diese dreidimensional strukturierte Oberfläche mit einer ersten Isolationsschicht (3) und zusätzlich mit einer elektrisch leitenden Schicht (4) aus Edelmetall oder Graphit überzogen ist und die erste Isolationsschicht (3) aus SiO_2 und zusätzlich aus einer Si_3N_4 -Schicht oder einem anderen isolierenden Überzug besteht, daß ferner die elektrisch leitende Schicht (4) mit einer zweiten Isolationsschicht (5) überzogen ist, die im Bereich der scharfen Spitzen (2) einen kontrollierten Filmabriss besitzt und im Bereich dieses Filmabrisses die elektrisch leitende Schicht (4) frei liegt, so daß spitze elektrisch parallel geschaltete Mikroelektroden mit einem projizierten Durchmesser d freiliegen und daß ferner Elektrolytgelschichten (11), Referenzelektroden (12) und gaspermeable Membranen (13) integriert sind.



BEST AVAILABLE COPY

DE 44 22 049 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Zur Durchführung von strömungsunabhängigen Messungen wurden miniaturisierte Elektroden (Mikroelektroden, Ultramikroelektroden und Nanoden) beschrieben (vergl. K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter: Chemo- und Biosensoren — Grundlagen und Anwendungen, Angew. Chemie. 103 (1991), 519). Bei solchen Mikroelektroden nimmt der Raum, aus dem die Analytmoleküle an die Elektrodenoberflächen gelangen, eine sphärische Form an. Aufgrund des sehr geringen Stoffumsatzes liegt diese Zone bei Elektrodendurchmessern von $< 10 \mu\text{m}$ innerhalb der Nernstschen Diffusionsschicht, die unabhängig von den Strömungsverhältnissen in der Lösung als ruhend angesehen werden kann.

Liegt der Elektrodendurchmesser unter $20 \mu\text{m}$, so werden die Elektroden als Ultramikroelektroden bezeichnet. Bei Durchmessern unter $1 \mu\text{m}$ spricht man von Nanoden.

Da bei der Verwendung sehr kleiner Elektrodenoberflächen auch nur sehr kleine Meßströme fließen, werden mehrere solcher Ultramikroelektroden oder Nanoden zu Arrays parallel geschaltet. Dies läßt sich mit den bekannten Dünnschichtverfahren der Mikroelektronik bis zu Elektrodendurchmessern von etwas weniger als $1 \mu\text{m}$ durchführen.

Es ist ebenso bekannt, daß Elektroden zu linearen Arrays zusammengefaßt werden (US 51 18 403). Diese Arrays werden aus Edelmetallelektroden auf isolierenden Materialien wie Epoxidharz oder Glas hergestellt und lassen sich in konventionelle Elektrodenkörper einbauen.

Auch läßt sich ein Mikroelektroden-Array dadurch realisieren, daß ein dünner Metallfilm mit einer Isolationsschicht überdeckt wird, die kleine Löcher enthält (JP 1-301159 (A). In: Patents Abstracts of Japan, P-1010, February 21, 1990, Vol. 14/No. 94). Der im Bereich der kleinen Löcher freiliegende Metallfilm bildet die Mikroelektroden.

Nachteilig ist am beschriebenen Stand der Technik, daß die Herstellung der Ultramikroelektroden-Arrays und insbesondere der Nanoden-Arrays extreme Anforderungen an die Lithographieprozesse stellt. Dies begrenzt einerseits die Miniaturisierung und führt andererseits zu hohen Herstellungskosten solcher Arrays.

Der Erfindung liegt darum die Aufgabe zugrunde, Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Arrays zu realisieren, bei denen die Durchmesser der Einzelelektroden im Mikrometer- oder im Submikrometerbereich liegen, die aber bei deren Herstellung keine extremen Anforderungen an die Lithographie stellen. Dies würde eine Herstellung solcher Arrays sehr stark vereinfachen und die Kosten stark senken.

Die Aufgabe wird in Bezug auf die Arrays durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 und in Bezug auf das Herstellungsverfahren durch die Merkmale des Anspruchs 4 gelöst. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, daß sich auf einer dreidimensional strukturierten Festkörperoberfläche scharfe Spitzen oder Kanten befinden, die mit einem Isolationsfilm überzogen sind, der an den scharfen Spitzen oder Kanten kontrollierte Filmabrisse besitzt und im Bereich des Filmrisses die Festkörper-

oberfläche frei liegt und ein Ultramikroelektroden-Array oder Nanoden-Array darstellt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile liegen insbesondere darin, daß sich Ultramikroelektroden- und Nanoden-Arrays realisieren lassen, bei denen die Durchmesser der Einzelelektroden im Mikrometer- oder im Submikrometerbereich liegen. Dabei werden keine extremen Anforderungen an die Lithographie gestellt, was die Herstellung solcher Arrays sehr stark vereinfacht und die Kosten stark senkt.

In den Fig. 1 bis 3 sind Ausführungsformen der Erfindung dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein Substrat mit freiliegenden Spitzen, die als Mikroelektroden eines Arrays wirken;

Fig. 2 zeigt einen konventionellen Elektrodenkörper, in den ein Mikroelektroden-Array eingebaut ist;

Fig. 3 zeigt ein Mikroelektroden-Array mit integrierten Referenzelektroden.

Die Fig. 1 zeigt ein Substrat 1, das zum Beispiel aus Silizium besteht und dessen Oberfläche pyramidenförmige oder kegelförmige Spitzen 2 besitzt, die z. B. mit Hilfe bekannter anisotroper oder isotroper Ätzverfahren hergestellt werden können. Diese dreidimensional strukturierte Oberfläche ist mit einer ersten Isolationsschicht 3 und zusätzlich mit einer elektrisch leitenden Schicht 4 überzogen.

Die Isolationsschicht 3 besteht zum Beispiel aus SiO_2 und zusätzlich aus einer Si_3N_4 -Schicht oder einem anderen isolierenden Überzug.

Die elektrisch leitende Schicht 4 wird z. B. aus Platin, Gold oder anderen Materialien wie z. B. Graphit hergestellt.

Das Aufbringen dieser Schichten erfolgt ebenfalls nach den bekannten Verfahren der Dünnschicht- bzw. Halbleitertechnologie.

Die elektrisch leitende Oberfläche 4 wird mit einer zweiten Isolationsschicht 5 überzogen, die im Bereich der scharfen Spitzen einen kontrollierten Filmabriß besitzt. Im Bereich dieses Filmabrisses liegt die elektrisch leitende Schicht 4 frei, so daß spitze elektrisch parallel geschaltete Elektroden mit dem projizierten Durchmesser d freiliegen.

Die Durchmesser d liegen je nach Prozeßführung zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$. Die Abstände zwischen den Spitzen betragen $10 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$.

Das Aufbringen der Isolationsschicht 5 erfolgt z. B. durch Eintauchen in eine Polymerlösung oder durch Aufsprühen einer Polymerlösung. An den scharfen Spitzen kommt es zu einem Abriß des Isolationsfilms. Dieser Abriß kann dadurch erzeugt werden, daß die Oberfläche der in Fig. 1 gezeigten Struktur dem Dampf eines Lösungsmittels ausgesetzt wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels entsteht die verfestigte Isolationsschicht.

Es ist aber auch möglich, solche Isolationsschichten 5 ohne Lösungsmittel aus Photopolymeren herzustellen. Nach dem Aufbringen aus der flüssigen Phase erfolgt hier die Vernetzung durch Bestrahlung z. B. durch UV-Licht.

Als Polymerlösung lassen sich z. B. auch die kommerziell erhältlichen Photoresiste verwenden, die in der Dünnschicht- bzw. Halbleiterlithographie eingesetzt werden.

Solche Ultramikroelektroden-Arrays oder Nanoden-Arrays nach Fig. 1 lassen sich z. B. in konventionelle Elektrodenkörper für die Sauerstoffmessung nach Clark einsetzen. Die Fig. 2 zeigt eine solche konventionelle Elektrode aus einem Elektrodenschaft 6, der mit einem

Innenelektrolyt 7 gefüllt ist und mit einer gaspermeablen Membran 8 gegenüber dem Meßmedium abgeschlossen ist.

Das Ultramikroelektroden-Array 9 nach Fig. 2 steht mit den Spitzen in direktem Kontakt mit der gaspermeablen Membran 8. Die Anode wird z. B. durch einen chloridierten Silberdraht 10 gebildet. Das Ultramikroelektroden-Array 9 steht mit der elektrischen Leitung 14 und die Anode 10 mit der elektrischen Leitung 15 in Kontakt.

Solche Sauerstoffelektroden können mit einer sehr dünnen gaspermeablen Membran 8 ausgerüstet sein. Aufgrund ihrer günstigen Ultramikroelektroden-Eigenschaften sind die Sauerstoffmessungen unabhängig vom Strömungsverhalten im Meßmedium.

In der Fig. 3 ist ein vollständiger Sauerstoffsensor-Chip gezeigt, der zusätzlich zu dem Ultramikroelektroden-Array nach Fig. 1 mit einer Elektrolytgelschicht 11, chloridierten Silberanoden 12 und einer gaspermeablen Membran 13 ausgerüstet ist.

Die Anoden 12 werden nach den bekannten Verfahren der Dünnschicht- bzw. Halbleitertechnologie auf der Isolationsschicht 5 hergestellt und anschließend chloridiert.

Die Elektroden sind elektrisch alle parallel geschaltet, d. h. sie bilden eine durchgehende Schicht, die Löcher besitzt, durch die die Spitzen des Ultramikroelektroden-Arrays hindurchtreten.

Die Elektrolytgelschicht 11 besteht z. B. aus einem KCI-Gel, das auf die dreidimensionale Oberfläche aufgegossen oder aufgesprüht wird.

Die gaspermeable Membran 13 wird ebenfalls aus einer Polymerlösung aufgegossen, aufgeschleudert oder aufgesprüht.

Patentansprüche

1. Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat (1) aus Silizium eine Oberfläche mit pyramidenförmigen oder kegelförmigen Spitzen (2) besitzt, die mit Hilfe bekannter anisotroper oder isotroper Ätzverfahren hergestellt sind, daß ferner diese dreidimensionale strukturierte Oberfläche mit einer ersten Isolationsschicht (3) und zusätzlich mit einer elektrisch leitenden Schicht (4) aus Edelmetall oder Graphit überzogen ist und die erste Isolationsschicht (3) aus SiO_2 und zusätzlich aus einer Si_3N_4 -Schicht oder einem anderen isolierenden Überzug besteht, daß ferner die elektrisch leitende Schicht (4) mit einer zweiten Isolationsschicht (5) überzogen ist, die im Bereich der scharfen Spitzen (2) einen kontrollierten Filmabrieb besitzt und im Bereich dieses Filmabriebs die elektrisch leitende Schicht (4) frei liegt, so daß spitze elektrisch parallel geschaltete Mikroelektroden mit einem projizierten Durchmesser d freiliegen und daß ferner Elektrolytgelschichten (11), Referenzelektroden (12) und gaspermeable Membranen (13) integriert sind.

2. Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die projizierten Durchmesser d der freiliegenden Mikroelektroden zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ liegen und die Abstände zwischen den Spitzen $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

3. Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für

chemische und biochemische Analysen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektrolytgelschicht (11), chloridierte Silberanoden (12) und eine gaspermeable Membran (13) angeordnet sind, daß ferner die Mikroelektroden elektrisch alle parallel geschaltet sind, so daß sie eine durchgehende Schicht bilden, die Löcher besitzt, durch die die Spitzen der Mikroelektroden hindurchtreten, daß ferner die Elektrolytgelschicht (11) aus einem KCI-Gel besteht, das auf die dreidimensional strukturierte Oberfläche aufgegossen oder aufgesprüht ist, und die gaspermeable Membran (13) ebenfalls aus einer Polymerlösung aufgegossen, aufgeschleudert oder aufgesprüht ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Arrays für chemische und biochemische Analysen nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der zweiten Isolationsschicht (5) durch Eintauchen in eine Polymerlösung oder durch Aufgießen oder durch Aufsprühen einer Polymerlösung erfolgt, daß es dabei an den scharfen Spitzen zu einem Abriß der zweiten Isolationsschicht (5) kommt und dieser Abriß dadurch erzeugt wird, daß die dreidimensional strukturierte Oberfläche dem Dampf eines Lösungsmittels ausgesetzt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines Ultramikroelektroden- oder Nanoden-Array für chemische und biochemische Analysen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Isolationsschicht (5) ohne Lösungsmittel aus Photopolymeren hergestellt wird und nach dem Aufbringen aus der flüssigen Phase die Vernetzung durch Bestrahlung durch UV-Licht erfolgt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

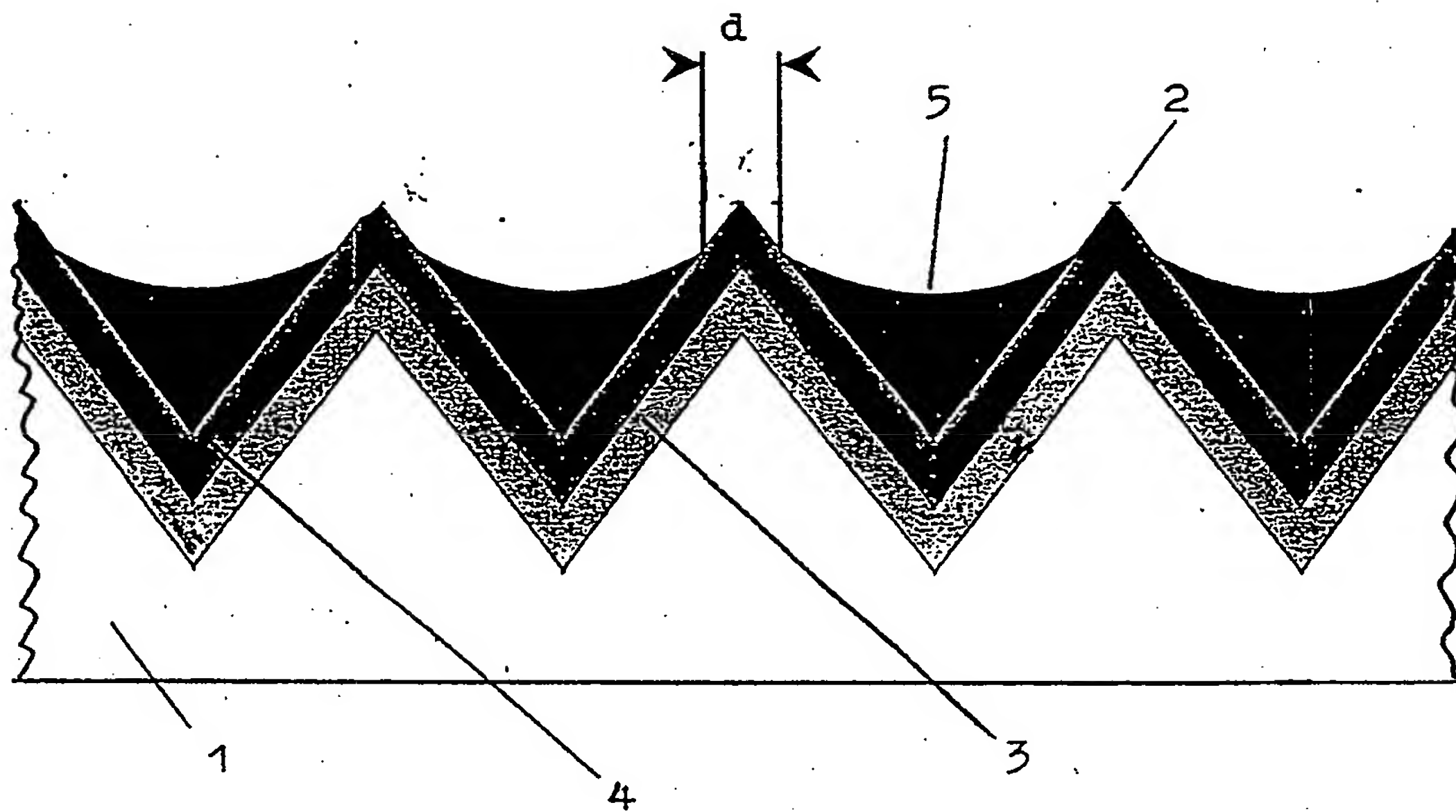


Fig. 1

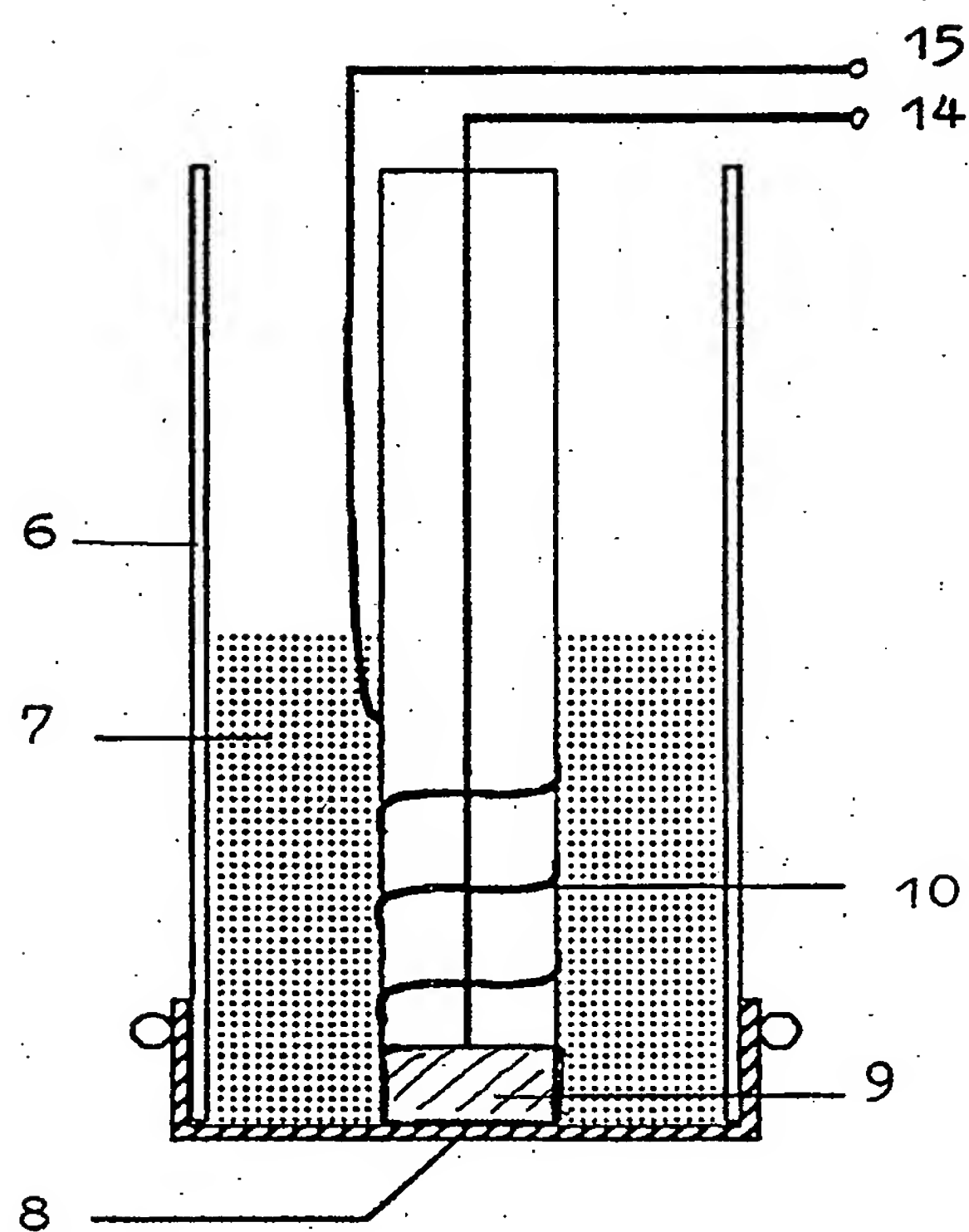


Fig. 2

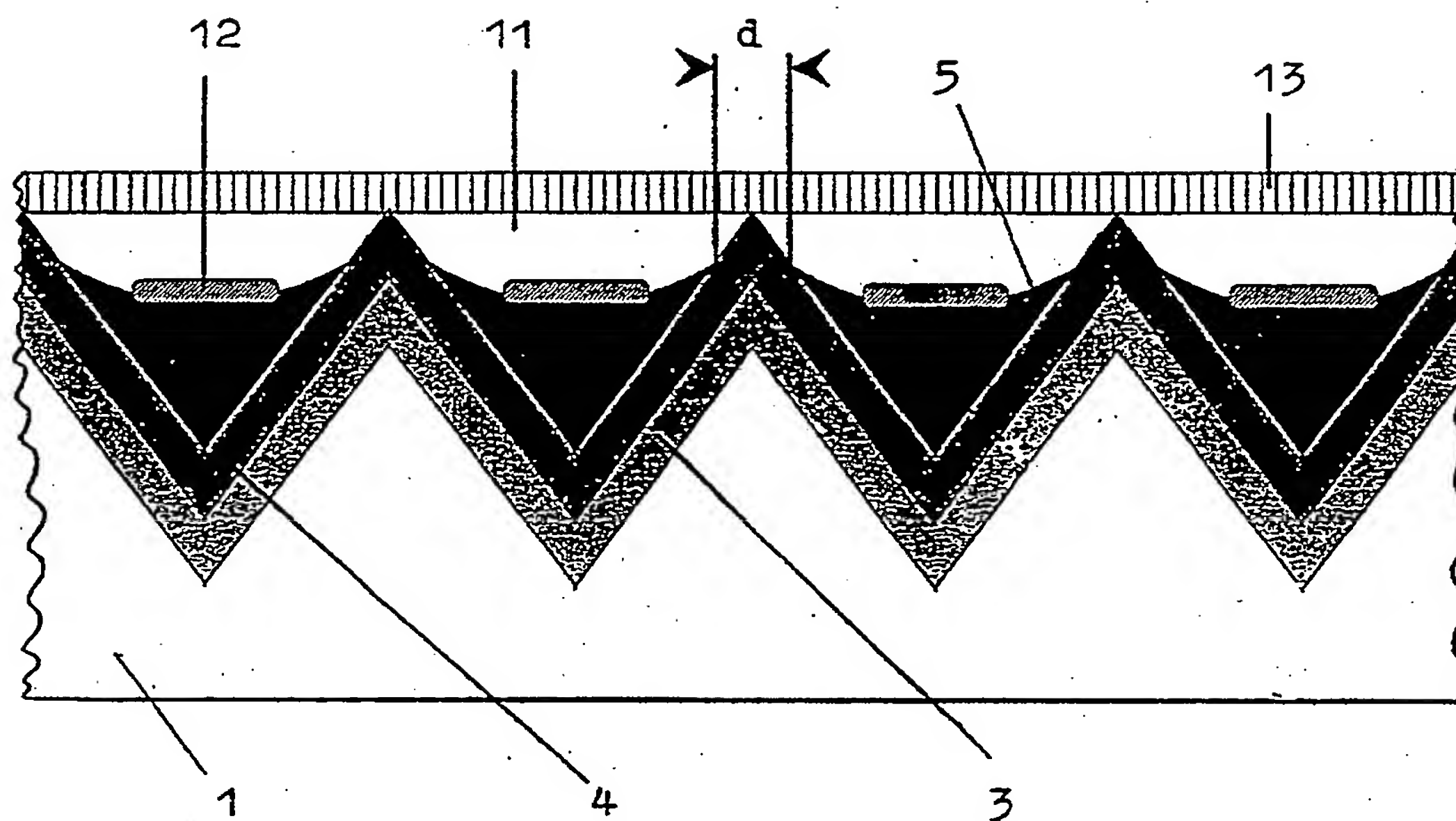


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY